

Asymmetrische Katalysen, 12¹⁾

Neue optisch aktive P,N-Liganden und ihr Einsatz in der Rh-katalysierten asymmetrischen Hydrierung und Hydrosilylierung

Henri Brunner* und A. F. M. Mokhesur Rahman

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 28. April 1983

Neue P,N-Liganden **2**, **4** und **5** wurden durch Schiffbasenkondensation von (2-Formylphenyl)diphenyl- und Tris(2-formylphenyl)phosphan mit (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin und Ethylendiamin dargestellt. (*R*)-(+)-aminphos (**6**) wurde durch Hydrierung der C=N-Bindung in (*R*)-(+)-iminphos (**2**) erhalten. Die neuen Imin-Liganden bilden stabile Chelatkomplexe. Das pseudotetraedrische CpFe(CO)[(*R*)-(+)-iminphos]PF₆ wurde in die Diastereomeren bezüglich der Fe-Konfiguration getrennt. Das quadratisch-planare Rh[(*R*)-(+)-iminphos]₂X fällt als *cis/trans*-Gemisch an. Die isolierten Rh-Komplexe und die Kombinationen [Rh(COD)Cl]₂/**2**, **4** bzw. **6** wurden als Katalysatoren für die homogene Hydrierung von (*Z*)- α -(Acetylamino)zimtsäure und für die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt. Die optische Ausbeute an 1-Phenylethanol, dem Hydrolyseprodukt der Hydrosilylierung, steigt mit zunehmendem Ligandenüberschuß, mit abnehmender Katalysatorkonzentration und mit abnehmender Temperatur.

Asymmetric Catalyses, 12¹⁾

New Optically Active P,N Ligands and Their Use in Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation and Hydrosilylation

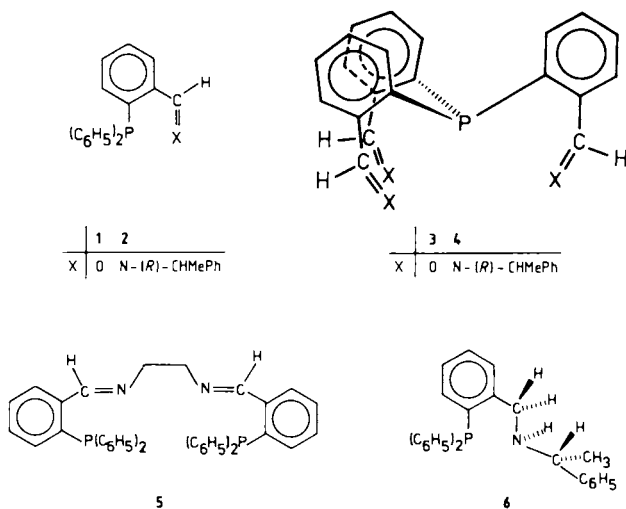
New P,N-ligands **2**, **4** and **5** were prepared by Schiff base condensation of (2-formylphenyl)diphenyl- and tris(2-formylphenyl)phosphane with (*R*)-(+)-1-phenylethylamine and ethylenediamine. (*R*)-(+)-aminphos (**6**) was obtained by hydrogenation of the C=N bond in (*R*)-(+)-iminphos (**2**). The new imine ligands form stable chelate complexes. The pseudotetrahedral CpFe(CO)[(*R*)-(+)-iminphos]PF₆ was separated into the diastereoisomers with respect to the Fe configuration. The square planar Rh[(*R*)-(+)-iminphos]₂X is obtained as a *cis/trans* mixture. The isolated Rh complexes and the combinations [Rh(COD)Cl]₂/**2**, **4**, and **6**, respectively, were used as catalysts for the homogeneous hydrogenation of (*Z*)- α -(acetylamino)cinnamic acid and for the hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane. The optical yield of 1-phenylethanol, the product of hydrolysis of the hydrosilylation, increases with increasing ligand excess, decreasing catalyst concentration, and decreasing temperature.

Fortschritte auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse mit Übergangsmetall-Komplexen waren bisher in erster Linie an die Synthese neuer optisch aktiver Liganden gebunden. Zu den Bisphosphanen, die sich dabei besonders bewährt haben²⁻⁴⁾, sind in

letzter Zeit erfolgreich P,N-Chelatliganden gekommen²⁻⁵). Neue Liganden dieses Typs sollten sich ausgehend von *o*-Formyl-substituierten Triphenylphosphanen **1** bzw. **3** darstellen lassen, die über mehrstufige Synthesen leicht in größeren Mengen zugänglich sind⁶⁻⁸). Durch Schiffbasenkondensation mit primären Aminen entstehen aus **1** und **3** P,N-Liganden, die mit Metallatomen sechsgliedrige Chelatringe ergeben sollten. Am Beispiel der Kondensationsprodukte mit (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin wird im folgenden die Eignung dieser P,N-Liganden zur Bildung von Chelatkomplexen und zur Rh-katalysierten enantioselektiven Hydrierung und Hydrosilylierung prochiraler Substrate geprüft. Dabei werden in den asymmetrischen Katalysen sowohl *in situ* aus [Rh(COD)Cl]₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) und dem betreffenden P,N-Liganden erzeugte Katalysatoren eingesetzt als auch isolierte Komplexe, soweit diese katalytisch aktiv sind.

Neue P,N-Liganden

Durch Kondensation von (2-Formylphenyl)diphenylphosphan⁶⁻⁸ (**1**) bzw. Tris(2-formylphenyl)phosphan (**3**) mit (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin entstehen die Schiffbasen (*R*)-(+)-iminphos (**2**) und (*R*)-(+)-trisiminphos (**4**). Aus Ethylendiamin und **1** erhält man den vierzähligen Liganden bisiminphos-en (**5**). Reduktion von **2** mit NaBH₄ ergibt (*R*)-(+)-aminphos (**6**).



Die Massenspektren der Liganden **2**, **4**, **5** und **6** weisen den Molekülpeak mit schwacher Intensität bei Elektronenstoßionisation im 70-eV-Spektrum auf.

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **4** und **5** koppeln die Methin-Protonen der Azomethin-Gruppen mit dem Phosphoratom und geben Dubletts (Tab. 1). Drei *o*-CH = NR-Substituenten in **4** führen gegenüber einem *o*-CH = NR-Substituenten in **2** und **5** zu einer Hochfeldverschiebung des ³¹P-Signals. Der Vergleich von **2** mit amphos⁵⁾ zeigt, daß die *ortho*-ständige CH = NR-Gruppierung das Phosphoratom stärker entschirmt als eine CHMe – NMe₂-Gruppe (Tab. 2).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter der Verbindungen. δ -Werte in ppm, Kopplungskonstanten in Hz, i-TMS

Verb.	aromat. H	CH=N ($J_{\text{H,P}}$)	C_5H_5 ($J_{\text{C}_5\text{H}_5,\text{P}}$) (d)	$\text{N}[\text{CH}_2]_2\text{N}$ (s)	$\text{CH}(\text{CH}_3)$ (q)	$\text{CH}(\text{CH}_3)$ ($J_{\text{CH},\text{CH}_3}$) (d)	Lösungs- mittel, Gerät
2	6.68 – 8.12	8.90(d) (4.7)			4.39	1.30 (6.6)	CDCl_3 , Varian T 60
4	6.74 – 8.24	8.85(d) (5.0)			4.39	1.30 (6.6)	CDCl_3 , Varian T 60
5	6.43 – 8.16	8.84(d) (4.8)		3.55			CDCl_3 , Varian T 60
6 ^{a)}	6.75 – 7.51				3.65	1.10 (6.6)	CDCl_3 , Varian T 60
7 (in Methanol schwerer löslich)	7.12 – 8.05	8.98(d) (3.4)	4.88 (1.4)		5.46	1.63 (6.9)	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, Bruker WM 250
7 (in Methanol leichter löslich)	7.12 – 8.05	8.49(d) (3.4)	4.98 (1.4)		5.23	1.44 (6.9)	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, Bruker WM 250
8	6.82 – 8.33	–	4.51 (1.6)				CDCl_3 , Varian T 60
9 ^{a,b}	6.40 – 8.22	9.18(m)			4.71	1.82 (6.9)	CDCl_3 , Bruker WM 250
	6.40 – 8.22	8.94(m)			5.07	1.95 (7.1)	
10 ^{a,b}	6.40 – 8.02	9.05(m)			4.63	1.73 (6.9)	CDCl_3 , Bruker WH 90
	6.40 – 8.02	8.82(m)			5.00	1.94 (7.1)	
12	7.01 – 8.17	8.92 – 9.10(m)		4.11			$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, Bruker WH 90
13	6.72 – 7.91	8.52		3.92			CD_3CN , Bruker WM 250

^{a)} CH_2 δ = 3.85(s), NH 1.55 – 1.75 (br).

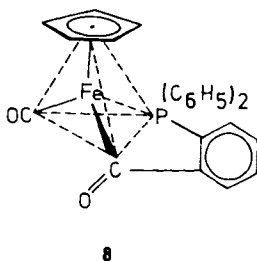
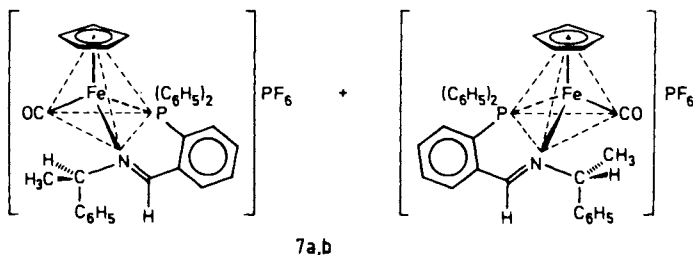
Tab. 2. $^{31}\text{P-NMR}$ -Parameter der Verbindungen. Chemische Verschiebungen bezogen auf den Standard 85proz. H_3PO_4 (extern). Tieffeldverschiebungen gegenüber dem Standard haben positives Vorzeichen. Kopplungskonstanten in Hz, Multiplizität in Klammern. 0.1 M Lösungen. Gerät Bruker WM 250. Arbeitsfrequenz 101.262 MHz

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	$\Delta\rho^{\text{a)}$	$J_{\text{P,Rh}}$	Lösungsmittel
2	– 12.2(s)			CDCl_3
4	– 26.1(s)			CDCl_3
5	– 12.64(s)			CDCl_3
9 ^{a,b}	48.02(d) ^{b)} , 54.99(d)	60.2; 67.19	174.4 ^{b)} , 172	CDCl_3
10 ^{a,b}	47.93(d) ^{b)} , 55.02(d)	60.13; 67.22	175.2 ^{b)} , 173	CDCl_3
12	45.24(d)	57.8	167.5	CD_2Cl_2 , CH_2Cl_2
13	22.25(s)	34.89		CD_2Cl_2 , CH_2Cl_2

^{a)} Koordinationsverschiebung = $\delta_{(\text{Komplex})} - \delta_{(\text{Ligand})}$. – ^{b)} Überwiegendes Isomeres.

Fe-Derivate von 1 und 2

Erhitzt man $\text{CpFe(CO)}_2\text{I}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit der äquimolaren Menge (*R*)-(+)-iminphos (**2**) in Benzol, so erhält man den Komplex **7a, b** mit 35% Ausbeute. Ähnliche Substitutionen von CO und I^- sind bereits beobachtet worden^{9,10}. Die Diastereomeren **7a** und **b** unterscheiden sich nur in der Konfiguration an Fe. Mit Ausnahme des aromatischen Bereichs zeigen sie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen für alle Protonen (Tab. 1). Besonders gut zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses ist die Integration der Cp-Dubletts in $[\text{D}_6]$ Aceton-Lösung geeignet. Das sich bei der Synthese von **7a** und **b** ergebende Diastereomerenverhältnis beträgt 66:34, entsprechend einer optischen Induktion von 32% am Fe-Atom.



Die beiden Diastereomeren **7a** und **b** lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol bei -35°C trennen. Nach sechsmaliger Kristallisation erhält man das schwerer lösliche (+)₅₇₈-drehende Diastereomere, dem das Hochfeld-Cp-Dublett zukommt, optisch rein im Kristallisat. Das leichter lösliche (-)₅₇₈-drehende Diastereomere mit dem Tieffeld-Cp-Dublett kann aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation auf 32% angereichert gewonnen werden. Der neue Ligand (*R*)-(+)-iminphos bildet damit stabile Chelat-Komplexe, in denen auch der Iminteil nicht zur Dissoziation neigt, sonst müßte rasche Epimerisierung $\text{7a} \rightleftharpoons \text{7b}$ eintreten, und die beiden Diastereomeren sollten sich nicht trennen lassen.

Die CD-Spektren der Diastereomeren **7a** und **b** sind nicht, wie üblicherweise zu beobachten, bei entgegengesetzter Metallkonfiguration nahezu spiegelbildlich¹¹ (Abb. 1).

Bestrahlt man $\text{CpFe(CO)}_2\text{CH}_3$ in Gegenwart von **1** in Toluol bei -70°C , so entsteht Komplex **8** als racemisches Gemisch, von dem nur das (*R*)-Isomere wiedergegeben ist. Ähnliche Verbindungstypen sind mit anderen Zentralmetallen bekannt^{12,13}. Auf

(*R*)-(+)-iminphos (**2**) ließ sich diese Reaktion, die ebenfalls zu trennbaren Diastereomeren führen sollte, nicht übertragen.

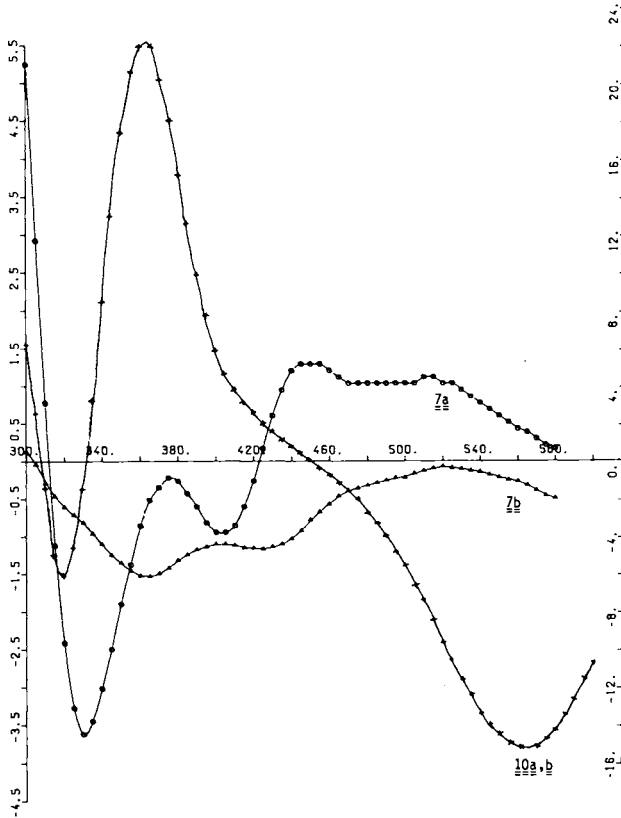


Abb. 1. CD-Spektren von **7a** (optisch rein), **7b** (Gemisch **7a**:**7b** = 34:66); Konzentration $2 \cdot 10^{-3}$ M in CH_2Cl_2 (linker Ordinatenmaßstab); **10a, b** (*cis/trans*-Gemisch 3:1); Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ M in CH_2Cl_2 (rechter Ordinatenmaßstab). Beide Ordinatenmaßstäbe $\Theta \cdot 10^{-3}$. Gerät Jasco J40A

Rh- und Ni-Komplexe von **2** und **5**

Bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit (*R*)-(+)-iminphos (**2**) in THF im Molverhältnis 1:4 fällt **9a, b** in Ausbeuten von 71 % als *cis/trans*-Gemisch 3:1 aus. Mit NH_4PF_6 läßt sich die Cl^- -Verbindung **9a, b** ohne Veränderung des *cis/trans*-Verhältnisses in die PF_6^- -Verbindung **10a, b** umwandeln. $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{Aceton})_x]\text{PF}_6$, erhalten aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und AgPF_6 entsprechend Lit.¹⁴⁾, und **2** reagieren unter Bildung von viel **10a, b** und wenig **11**. Auch bei der Umsetzung anderer Chelatliganden mit $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ entstehen zum Teil verschiedenartige Reaktionsprodukte^{5,14-17)}.

Zur Zuordnung der *cis/trans*-Isomeren der quadratisch-planaren Komplexe **9a, b** und **10a, b** wurden die entsprechenden Rh- und Ni-Komplexe **12** und **13** mit dem vierzähligen Liganden bisiminphos-en (**5**) dargestellt. Das aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und **5** entste-

hende Kation $[\text{Rh}(\text{bisiminphos-en})]^+$ wird mit NH_4PF_6 von der Cl^- -Form in die PF_6^- -Form, **12**, übergeführt. Entsprechend wird $[\text{Ni}(\text{bisiminphos-en})](\text{PF}_6)_2$ (**13**) erhalten. In diesen Verbindungen sind die beiden P-Atome zwangsläufig in *cis*-Stellung zueinander.

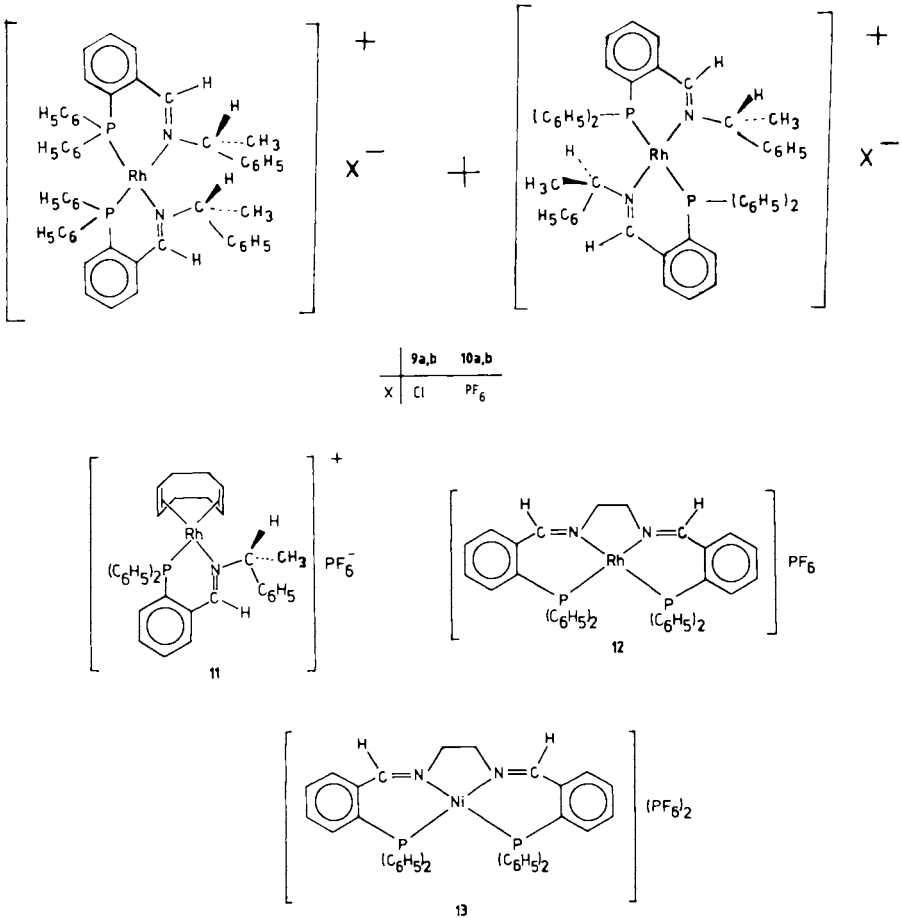


Abb. 1 enthält das CD-Spektrum des *cis/trans*-Gemisches **10a, b**.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **9–13** zeigen Kopplungen der Azomethinprotonen mit den Phosphoratomen und in den Rh-Komplexen mit dem Rhodiumatom (Tab. 1).

In den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **9a, b**, **10a, b** und **12** koppeln die Phosphoratome mit dem Zentralmetall Rhodium und ergeben damit ausnahmslos Dubletts (Tab. 2). In **9a, b** und **10a, b** tritt daher für das *cis*- und das *trans*-Isomere je ein Dublett im Intensitätsverhältnis 3:1 auf, wobei das Hochfeld-Dublett dem überwiegenden Isomeren zuzuordnen ist. Die *cis/trans*-Isomeren unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen in CDCl_3 um 7 ppm. Die Übereinstimmung der chemischen Verschiebung des ^{31}P -Signals von Komplex **12** mit *cis*-Anordnung der P-Atome

mit dem Hochfeld-Dublett im Spektrum von **10a, b** spricht für eine *cis*-Konfiguration des in **9a, b** und **10a, b** im Überschuß vorhandenen Isomeren. Wegen der zweifachen Ladung auf dem Kation des Ni-Komplexes liegt die chemische Verschiebung des ^{31}P -Signals von **13** bei höherem Feld.

Auch mit Hilfe der Rh-P-Kopplungskonstanten können oft Aussagen zum Problem der *cis/trans*-Isomerie gemacht werden^{18,19}. Die *cis/trans*-Isomeren der Verbindungen **9a, b** und **10a, b** unterscheiden sich jedoch in ihren Kopplungskonstanten nur um etwa 2 Hz, so daß auf dieser Basis kaum Rückschlüsse für die *cis/trans*-Zuordnung möglich sind.

Hydrierung von (*Z*)- α -(Acetylamino)zimtsäure

Die Hydrierung von (*Z*)- α -(Acetylamino)zimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin wurde mit dem isolierten Katalysator **10a, b** sowie mit den in-situ-Katalysatoren aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ bzw. $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ und den Liganden **2, 4** bzw. **6** untersucht (Tab. 3). Mit den Imin-Liganden **2** und **4** war eine Hydrierung nur bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck erreichbar (Nr. 5, 7). Bei H_2 -Drücken von 1 atm ergibt nur das System $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2/2$ bei 50°C optische Ausbeuten bis zu 17% ee (Nr. 4). Weder mit in situ aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und **2** oder **4** hergestellten Katalysatoren noch mit dem isolierten Komplex **10a, b** läßt sich (*Z*)- α -(Acetylamino)zimtsäure bei 1 bar Wasserstoffdruck hydrieren, auch nicht bei höheren Temperaturen (Nr. 1–3, 6, 8, 9).

Tab. 3. Hydrierung von (*Z*)- α -(Acetylamino)zimtsäure mit 2-, 4- und 6-enhaltenden Rh-Katalysatoren

Nr.	Cokatalysator	Rh: Lig.: Substr.	Temp. (°C)	Druck (bar)	Hydr.- zeit (h)	Hydr.- grad (%)	opt. Ausb. ^{b)} (% ee)	Lösungs- mittel
1	(<i>R</i>)-(+) -iminphos	1:1:33	25, 40	1	60	0	–	8 ml CH ₃ OH
2	(<i>R</i>)-(+) -iminphos	1:2.2:33	25, 40	1	60	0	–	8 ml CH ₃ OH
3	(<i>R</i>)-(+) -iminphos ^{a)}	1:2.2:103	25	1	50	0	–	5 ml CH ₃ OH + 5 ml Benzol
4	(<i>R</i>)-(+) -iminphos ^{a)}	1:1:70	50	1	96	19	17 (<i>S</i>)	10 ml CH ₃ OH
5	(<i>R</i>)-(+) -iminphos ^{a)}	1:1:52	70	30	72	38	3 (<i>S</i>)	5 ml CH ₃ OH + 5 ml THF
6	(<i>R</i>)-(+) -iminphos	1:2:100	60	1	120	0	–	10 ml CH ₃ OH + 5 ml THF
7	(<i>R</i>)-(+) -iminphos	1:2:70	50	50	65	58	2.5 (<i>S</i>)	10 ml CH ₃ OH
8	(<i>R</i>)-(+) -tris- iminphos	1:1:60	50	1	22	0	–	20 ml CH ₃ OH
9	(<i>R</i>)-(+) -aminphos	1:1:60	25	1	24	0	–	20 ml CH ₃ OH
10	(<i>R</i>)-(+) -aminphos	1:1:60	50	1	24	20	14 (<i>S</i>)	20 ml CH ₃ OH
11	(<i>R</i>)-(+) -aminphos	1:1:60	50	1	67	45	13.6 (<i>S</i>)	20 ml CH ₃ OH

^{a)} $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ als Prokatalysator. – ^{b)} Bezogen auf umgesetztes Produkt.

$[\text{Rh}(\text{dien})(\text{PP})]^+$ -Komplexe (PP = Chelatphosphan) sind unter milden Bedingungen hydrieraktive Katalysatoren, nicht jedoch die Bis-Chelat-Komplexe $[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$ ^{20,21}). Es überrascht daher nicht, daß der isolierte Komplex **10a, b** und die in-situ-Katalysatoren

[Rh(dien)Cl]₂ mit vier mol (*R*)-(+) -iminphos oder zwei mol (*R*)-(+) -trisiminphos, bei denen 4 Koordinationsstellen am Rh durch P oder N besetzt sind, bei Raumtemperatur und 1 bar H₂-Druck nicht katalytisch aktiv sind. Daß dies für ein Rhodium/2-Verhältnis von 1:1 ebenfalls gilt (Nr. 1), ist darauf zurückzuführen, daß auch in diesem System sofort das Kation Rh[(*R*)-(+) -iminphos]₂⁺ gebildet wird. Das überschüssige [Rh(COD)Cl]₂ wird in diesem Fall bei der Hydrierung rasch zu metallischem Rh reduziert. Eine Bildung des Komplexes **11**, der hydrieraktiv sein sollte, erfolgt also im Lösungsmittel Methanol nicht, sondern nur unter den bei der Darstellung von **11** angegebenen Bedingungen. Die Hydrieraktivität der Ansätze 4, 5 und 7 unter schärferen Reaktionsbedingungen ist wahrscheinlich auf beginnende Liganddissoziation zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu erfolgt die Hydrierung von (*Z*)- α -(Acetylamino)zimtsäure mit dem Katalysator [Rh(COD)Cl]₂/(*R*)-(+) -aminphos bei 50 °C schon bei 1 bar H₂-Druck mit optischen Ausbeuten von 14 % ee, wenn auch die Reaktionszeiten verhältnismäßig lang sind (Nr. 10, 11).

Hydrosilylierung von Acetophenon mit dem System [Rh(COD)Cl]₂/ (*R*)-(+) -iminphos

Das System [Rh(COD)Cl]₂/(*R*)-(+) -iminphos ist bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan, die nach der Hydrolyse zu 1-Phenylethanol führt²²⁾, katalytisch außerordentlich aktiv. Da die optische Induktion sehr stark von der Konzentration der Katalysatorkomponenten und des Substrats, der Temperatur und den Versuchsbedingungen abhängt, wird im folgenden die Variation einiger wesentlicher Versuchsparameter beschrieben.

a) Einfluß des Rh: Ligand-Verhältnisses auf die optische Induktion

Die Ergebnisse der Hydrosilylierungsversuche, bei denen nur das Rh: Ligand-Verhältnis geändert wurde, sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Bei Rh: Ligand-Verhältnissen von 1:0.2 bis 1:1 wird (*R*)-1-Phenylethanol bevorzugt gebildet, wobei die optische Induktion bis zu 5–6% erreicht (Nr. 1–5). Bei einem Verhältnis um 1:1.2 ist die Produktbildung annähernd racemisch (Nr. 6). Eine weitere Erhöhung des Rh: Ligand-Verhältnisses führt zur bevorzugten Bildung von (*S*)-1-Phenylethanol, bis bei Verhältnissen von 1:2.4 bis 1:3.2 eine gewisse „Sättigung“ erreicht wird. Ab hier hat eine weitere Erhöhung des Rh: Ligand-Verhältnisses wieder eine Verminderung der optischen Ausbeute zur Folge, die (*S*)-Konfiguration des Produkts bleibt aber erhalten (Nr. 7–24).

Im Gegensatz zu P,P-Liganden, die bei Rh: Ligand-Verhältnissen größer als 1:2 in der Hydrosilylierung katalytisch inaktive Spezies bilden²³⁾, ist der P,N-Ligand (*R*)-(+) -iminphos bis zu einem Rh: Ligand-Verhältnis von 1:7 katalytisch aktiv. Von anderen P,N-Liganden ist bekannt²⁴⁾, daß ein Rh: Ligand-Verhältnis von 1:2 höhere optische Induktionen als ein Verhältnis von 1:1 ergeben kann. Da im System [Rh(COD)Cl]₂/2, wie schon erwähnt, ein stabiler Bis-Chelat-Komplex Rh[(*R*)-(+) -iminphos]₂Cl (**9a**, **b**) entsteht, liegt bei allen Rh: Ligand-Verhältnissen geringer als 1:2 noch [Rh(COD)Cl]₂ vor, das die Hydrosilylierung ebenfalls zu katalysieren vermag²³⁾. Da dabei racemische

Produktbildung erfolgt, ist die bei kleinen Rh:Ligand-Verhältnissen beobachtete geringe optische Induktion die Summe einer gleichzeitig ablaufenden achiralen und chiralen Katalyse. Zur Erklärung der Konfigurationsumkehrung beim Übergang von hohen zu niedrigen (*R*)-(+)-iminphos-Konzentrationen muß jedoch auch eine Beteiligung weiterer Spezies bei der katalytischen Hydrosilylierung angenommen werden. Dies könnten Rh-Komplexe des Typs [(COD)Rh(PN)]⁺ und [(PN)RhCl]₂ sein, wie sie mit anderen P,N-Liganden isoliert worden sind⁵⁾.

Tab. 4. Einfluß des Rh:Ligand-Verhältnisses bei der asymmetrischen Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3,5 ml Diphenylsilan in 2 ml THF. Prokatalysator: 10,5 mg [Rh(COD)Cl]₂; Kokatalysator: (*R*)-(+)-iminphos (2) in steigenden Mengen; Reaktionstemperatur 0 → 25°C²²⁾; Rh: Substrat-Verhältnis 1:400

Nr.	Rh: Ligand-Verhältnis	Reaktionszeit (h)	% Hydrosilylierung	optische Induktion % ee	Produkt-konfig.
1	1:0.2	45	78	0.1	<i>R</i>
2	1:0.4	45	78	0.5	<i>R</i>
3	1:0.6	46	81	1.3	<i>R</i>
4	1:0.8	66	77	5.3	<i>R</i>
5	1:1	45	93	5.9	<i>R</i>
6	1:1.2	69	95	0.1	<i>S</i>
7	1:1.4	69	92	9.3	<i>S</i>
8	1:1.6	69	91	13.5	<i>S</i>
9	1:1.8	69	91	18.3	<i>S</i>
10	1:2	66	90	19.2	<i>S</i>
11	1:2.2	67	93	19.4	<i>S</i>
12	1:2.4	67	74	22.1	<i>S</i>
13	1:2.5	67	93	22.7	<i>S</i>
14	1:2.6	67	93	22.8	<i>S</i>
15	1:2.8	67	92	20.3	<i>S</i>
16	1:3	60	91	20.5	<i>S</i>
17	1:3.2	70	93	21.5	<i>S</i>
18	1:3.5	64	93	16.6	<i>S</i>
19	1:3.8	70	94	19.8	<i>S</i>
20	1:4.2	70	91	17.6	<i>S</i>
21	1:4.5	60	95	11.6	<i>S</i>
22	1:4.6	70	91	17.5	<i>S</i>
23	1:5	65	89	11.2	<i>S</i>
24	1:5.5	65	90	8.1	<i>S</i>

b) Einfluß des Katalysator: Substrat-Verhältnisses auf die optische Induktion

Im Hydrosilylierungsgemisch der in Tab. 5 angegebenen Zusammensetzung ergibt sich bei einem Rh:Ligand-Verhältnis von 1:1 bei hoher Katalysatorkonzentration zunächst eine optische Ausbeute von 3–4% an (*R*)-1-Phenylethanol (Nr. 1–3). Diese steigt bei zunehmender Verdünnung auf 5–6% an (Nr. 4, 5). Bei weiterer Verminderung der Katalysatorkonzentration sinkt sie ab (Nr. 6, 7), bis bei einem Verhältnis Katalysator: Substrat 1:800 *racem.* 1-Phenylethanol entsteht (Nr. 8). Bei noch größerer Verdünnung des Katalysators wird die (*S*)-Konfiguration des Produkts bevorzugt gebildet (Nr. 9–14), bei Katalysator: Substrat-Verhältnissen von 1:3000 sogar mit 16% ee. Diese Zunahme der optischen Induktion bei Abnahme der Katalysatorkonzentration muß allerdings durch eine Verlängerung der Reaktionszeiten und eine Verminderung

des Umsatzes erkaufte werden (Nr. 9–14). Komplizierte, konzentrationsabhängige Gleichgewichte müssen dafür verantwortlich sein, daß bei Variation der Katalysatorkonzentration nicht nur eine Änderung der optischen Induktion, sondern eine Umkehrung der Gesamtstereoselektivität von (*R*) nach (*S*) stattfindet.

Tab. 5. Einfluß des Katalysator: Substrat-Verhältnisses bei der asymmetrischen Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.5 ml Diphenylsilan in 2 ml THF. Katalysator: $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/(\text{R})-(+)$ -iminphos

Nr.	Kat.: Substr.	Reaktionszeit (h)	Reaktionstemp. (°C)	Hydrosilylierung (%)	opt. Induktion (% ee)	Konfiguration
1	1:100 ^{a)}	68	0 → 25	97	4	<i>R</i>
2	1:200 ^{a)}	68	0 → 25	96	3.4	<i>R</i>
3	1:250 ^{a)}	68	0 → 25	95	3.4	<i>R</i>
4	1:300 ^{a)}	46	0 → 25	95	5.9	<i>R</i>
5	1:400 ^{a)}	45	0 → 25	94	4.7	<i>R</i>
6	1:500 ^{a)}	68	0 → 25	96	1.8	<i>R</i>
7	1:600 ^{a)}	46	0 → 25	91	2.1	<i>R</i>
8	1:800 ^{a)}	45	0 → 25	94	0.1	<i>S</i>
9	1:1000 ^{a)}	42	0 → 25	72	5.8	<i>S</i>
10	1:1500 ^{a)}	44	0 → 25	77	6.7	<i>S</i>
11	1:2000 ^{a)}	42	0 → 25	69	7.4	<i>S</i>
12	1:2100 ^{a)}	100	0 → 25	67	7.9	<i>S</i>
13	1:3100 ^{a)}	100	0 → 25	58	15.8	<i>S</i>
14	1:4200 ^{a)}	100	0 → 25	37	14.2	<i>S</i>
15	1:1500 ^{b)}	65	40	81	3	<i>S</i>
16	1:1500 ^{b)}	65	20	82	7.8	<i>S</i>
17	1:1500 ^{b)}	65	10	89	15.1	<i>S</i>
18	1:1500 ^{b)}	170	0	92	21.2	<i>S</i>
19	1:1500 ^{b)}	114	-5	79	29.4	<i>S</i>
20	1:1500 ^{b)}	204	-10	93	29.3	<i>S</i>

a) Rh: 2 = 1:1. – b) Rh: 2 = 1:2.5.

Auch bei einem Rh: Ligand-Verhältnis von 1:2 steigt die optische Induktion bei der (*S*)-1-Phenylethanolbildung, wenn die Katalysatorkonzentration abnimmt. Eine Umkehrung der Stereoselektivität tritt dabei jedoch nicht auf.

c) Einfluß anderer Versuchsparameter auf die optische Induktion

Die optische Ausbeute bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan erweist sich als sehr stark temperaturabhängig (Tab. 5, Nr. 15–20). Sie steigt bei abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit von 3% ee bei 40°C auf 29% ee bei -10°C.

Der in Tab. 4 angegebene Standardansatz für die Hydrosilylierung (Rh/2-Verhältnis 1:2.5, Beginn der Reaktion bei 0°C und Aufwärmen auf Raumtemperatur) erbringt ohne Lösungsmittel eine optische Ausbeute von 18% ee. Der Zusatz von 2 ml THF (21% ee), 2 ml CH₂Cl₂ (24% ee) verändert diese Werte bei 90% Hydrosilylierung in 70–100 Stunden nur wenig. Zusatz von Methanol oder Acetonitril ergibt jedoch unter den gleichen Bedingungen nur 1–2% Hydrosilylierung.

Auch folgende Parameter beeinflussen die optische Induktion von Ansatz 10 in Tab. 4 bei einem Rh/(*R*)-(+)iminphos-Verhältnis von 1:2.2 bei etwa 90% Hydrosilylierung im Bereich von 4–20% ee: Darstellung des Katalysators bei 25°C oder bei

0°C, Wartezeit bis zur Zugabe der Substratkomponenten, Reihenfolge der Addition von Silan und Keton zur Katalysatorlösung, zeitlicher Abstand zwischen der Zugabe der Substratkomponenten⁸⁾.

Hydrosilylierung mit dem isolierten Komplex Rh[(R)-(+)iminphos]₂Cl (9a, b) und mit in-situ-Katalysatoren aus [Rh(COD)Cl]₂ und (R)-(+)trisiminphos (4) bzw. (R)-(+)aminphos (6)

Im Gegensatz zur Hydrierung ist der Bis-Chelat-Komplex **9a, b** bei der Hydrosilylierung ein wirksamer Katalysator. Die optischen Induktionen sind jedoch wesentlich geringer (Tab. 6, Nr. 1–3) als bei vergleichbaren in situ dargestellten Katalysatoren (Tab. 4, Nr. 10), wie auch für das Rh/amphos-System beobachtet⁵⁾. Der quadratisch-planare Ni-Komplex **13** ist bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan katalytisch inaktiv.

Tab. 6. Asymmetrische Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.5 ml Diphenylsilan in 2 ml THF. Katalysatoren **9a, b**, [Rh(COD)Cl]₂/4 und [Rh(COD)Cl]₂/6; Reaktionstemperatur 0 → 25 °C²²⁾

Nr.	Katalysator bzw. Ligand	Rh: Ligand	Rh: Substrat	Reakt.-zeit (h)	Hydrosilylierung (%)	opt. Induktion (% ee)	Konfiguration
1	Rh[(R)-(+)iminphos] ₂ Cl	1:2	1:500	65	87	2.3	S
2	Rh[(R)-(+)iminphos] ₂ Cl	1:2	1:1000	65	81	7.6	S
3	Rh[(R)-(+)iminphos] ₂ Cl	1:2	1:1500	65	87	9.7	S
4	(R)-(+)trisiminphos	1:1	1:400	66	70	0.5	S
5	(R)-(+)trisiminphos	1:1.5	1:400	66	71	0.6	R
6	(R)-(+)trisiminphos	1:2	1:400	66	77	0.1	R
7	(R)-(+)aminphos	1:2.2	1:1000	62	88	33.6	S
8	(R)-(+)aminphos	1:2.2	1:500	96	93	52.7 ^{a)}	S

a) Durchgeführt bei -10°C.

(R)-(+)trisiminphos (**4**) enthält im Gegensatz zu (R)-(+)iminphos (**2**) drei Imingruppen mit optisch aktiven *N*-Substituenten im Molekül. Bei der Hydrosilylierung mit [Rh(COD)Cl]₂/4-Katalysatoren ergaben sich jedoch enttäuschende optische Induktionen von unter 1% ee (Tab. 6, Nr. 4–6).

Bei der Hydrosilylierung mit aus [Rh(COD)Cl]₂ und (R)-(+)aminphos (**6**) in situ dargestellten Katalysatoren findet man gegenüber dem (R)-(+)iminphos-System wesentlich erhöhte optische Induktionen (Tab. 6, Nr. 7, 8). Der bei -10°C erhaltene Wert von 52.7% ee stellt die höchste bisher mit Rh-Komplexen von P,N-Liganden erreichte optische Ausbeute bei der Acetophenon-Hydrosilylierung mit Diphenylsilan dar.

A. F. M. M. R. dankt dem *Bangladesh Council of Scientific and Industrial Research Laboratories*, Dacca, für die Freistellung zum Studium und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst*, Bonn, für ein Stipendium. Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter N₂-Schutz mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Verb.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel		Mol- masse	Analyse		
						C	H	N
2	98	77	C ₂₇ H ₂₄ NP	Ber.	393.5	82.42	6.15	3.56
				Gef.	393 ^{a)}	82.12	6.11	3.81
4	96	73 – 74	C ₄₅ H ₄₂ N ₃ P	Ber.	655.8	82.41	6.45	6.41
				Gef.	655 ^{a)}	81.98	6.21	6.34
5	87	151	C ₄₀ H ₃₄ N ₂ P ₂	Ber.	604.7	79.45	5.67	4.63
				Gef.	604 ^{a)}	79.44	5.97	4.52
6	91	–	C ₂₇ H ₂₆ NP	Ber.	395.5	82.00	6.63	3.54
				Gef.	395 ^{a)}	81.23	6.35	4.18
7a, b	35	199 – 201	C ₃₃ H ₂₉ F ₆ FeNOP ₂	Ber.	687.4	57.66	4.25	2.04
				Gef.	687 ^{b)}	57.43	4.58	2.00
8	36	230 – 232	C ₂₅ H ₁₉ FeO ₂ P	Ber.	438.2	68.52	4.37	
				Gef.	438 ^{a)}	68.24	4.15	
9a, b	71	201 – 211	C ₅₄ H ₄₈ ClN ₂ P ₂ Rh	Ber.	925.3	70.10	5.23	3.03
				Gef.	889 ^{b)}	69.82	5.21	3.03
10a, b	95	206 – 210	C ₅₄ H ₄₈ F ₆ N ₂ P ₃ Rh	Ber.	1034.8	62.67	4.67	2.71
				Gef.	889 ^{b)}	62.69	4.73	2.72
12	62	229 – 231	C ₄₀ H ₃₄ F ₆ N ₂ P ₃ Rh	Ber.	852.5	56.35	4.02	3.29
				Gef.	707 ^{c)}	55.28	3.85	3.53
13	67	189 – 191	C ₄₀ H ₃₄ F ₁₂ N ₂ NiP ₄	Ber.	953.3	50.40	3.59	2.93
				Gef.	662 ^{d)}	50.87	3.74	3.08

^{a)} Massenspektroskopisch (70 eV). – ^{b)} MS-Felddesorption aus Aceton-Lösung. – ^{c)} MS-Felddesorption aus DMF-Lösung. – ^{d)} MS-Felddesorption aus Methanol-Lösung.

Diphenyl[2-[(R)-1-phenylethylimino)methyl]phenyl]phosphan = (*R*)-(+)-*iminphos* (2): 6.00 g (20.6 mmol) (2-Formylphenyl)diphenylphosphan (1)⁶⁻⁸⁾ in 100 ml Benzol werden mit 3.63 g (30 mmol) (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin bei Raumtemp. 10 h gerührt. Anschließend wird unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionswasser über einen Wasserabscheider entfernt. Nach Abziehen des Benzols fällt das Kondensationsprodukt als zähes Öl an. Zweimaliges Kristallisieren aus Methanol bei –35 °C ergibt farblose Kristalle. Gut löslich in Petrolether, sehr gut löslich in Benzol, Chloroform, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran, wenig löslich in Methanol und Ethanol. Ausb. 8.0 g (98 %), Schmp. 77 °C (aus Methanol). – IR: $\nu_{C=N}$ 1645 cm⁻¹ (KBr). – Optische Drehung: $[\alpha]_{578}^{25} = +11.2^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +12.5^\circ$, $[\alpha]_{436}^{25} = +16^\circ$ (3 · 10⁻² mol/l, Benzol).

Tris[2-[(R)-1-phenylethylimino)methyl]phenyl]phosphan = (*R*)-(+)-*trisiminphos* (4): 1.04 g (3.0 mmol) Tris(2-formylphenyl)phosphan (3) werden in 70 ml Benzol mit 1.46 g (12 mmol) (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin umgesetzt, wie vorher beschrieben. Das als zähes Öl anfallende Kondensationsprodukt wird aus Ether/Methanol (1:2) bei –70 °C kristallisiert. Ausb. 1.9 g (96 %), Schmp. 73 – 74 °C. – IR: $\nu_{C=N}$ 1648 cm⁻¹ (KBr). – Optische Drehung: $[\alpha]_{589}^{25} = +23^\circ$, $[\alpha]_{578}^{25} = 25.5^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +29.5^\circ$ (2 · 10⁻² mol/l, Benzol).

N,N'-Bis[2-(diphenylphosphino)benzyliden]-1,2-ethandiamin = *bisiminphos-en* (5): 8.71 g (30 mmol) (2-Formylphenyl)diphenylphosphan⁶⁻⁸⁾ werden in 150 ml Benzol mit 900 mg (15 mmol) Ethylendiamin umgesetzt, wie vorher beschrieben. Nach zweimaliger Kristallisation aus Toluol/Methanol (1:4) bei –35 °C erhält man farblose Kristalle. Ausb. 7.8 g (86 %), Schmp.

151 °C (aus Toluol/Methanol). Gut löslich in Benzol und THF, sehr gut löslich in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , wenig löslich in Aceton und Methanol, unlöslich in Petrolether und Wasser. – IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1642 cm^{-1} (KBr).

N-[2-(Diphenylphosphino)benzyl]-(*R*)-1-phenylethanamin = (*R*)-(+)-aminphos (**6**): 6.6 g (16 mmol) **2** und 945 mg (25 mmol) NaBH_4 werden in 75 ml Methanol 45 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Methanols verbleibt ein farbloser öliges Rückstand, der in Ether gelöst wird. Nach Zusatz von 20 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine 10-cm-Schicht Kieselgel filtriert. Eindampfen des Eluats liefert ein farbloses Öl, Ausb. 6.0 g (91 %). – IR: $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 3340 cm^{-1} (Film). – Optische Drehung: $[\alpha]_{578}^{25} = +46.7^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +54.1^\circ$, $[\alpha]_{436}^{25} = +100.2^\circ$, $[\alpha]_{365}^{25} = +185.4^\circ$ ($2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, Benzol).

Carbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl)](*R*)-(+)-iminphos[eisen(II)-hexafluorophosphat (**7a, b**): 1.82 g (6.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ werden mit 2.4 g (6.1 mmol) **2** in 150 ml Benzol 18 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und in CH_2Cl_2 gelöst. Man fällt mit Benzol, wäscht den Niederschlag mit Ether und trocknet im Hochvakuum. Ausb. 1.4 g (35 %) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[(\text{R})-(+)-\text{iminphos}]^+\text{I}^-$. 1.4 g (2.1 mmol) davon werden in 30 ml Methanol gelöst. Bei Zugabe der Lösung von 1.0 g (6.1 mmol) NH_4PF_6 in 50 ml Wasser fällt ein orangegelber Niederschlag von **7a, b** aus. Um von überschüssigem NH_4PF_6 zu befreien, wird mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Ether nachgewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.3 g (95 %). Bei der Chromatographie an einer kleinen Kieselgelsäule läßt sich mit THF eine rote Zone eluieren. Einmaliges Umkristallisieren aus Methanol bei -35°C liefert orangefarbene Kristalle, Ausb. 1.1 g (80 %), Schmp. 199–201 °C (Zers.). Der im Festzustand luftstabile Komplex ist unlöslich in Pentan und Ether, schwer löslich in Benzol und Methanol, sehr gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und Aceton. – IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1970, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1620, ν_{PF_6} 850 cm^{-1} (KBr).

Trennung der Diastereomeren a, b von 7: Die Lösung von 1.1 g des Diastereomergemisches **7a, b** in 60 ml warmem Methanol wird auf -35°C abgekühlt. Dabei kristallisiert das schwerer lösliche Isomere in Form von orangefarbenen Kristallen aus. Sechsmalige Wiederholung dieser fraktionierten Kristallisation mit reduzierten Lösungsmittelmengen ergibt das optisch reine (+) $_{578}$ -drehende **7a** im Kristallisat.

In der Mutterlauge der ersten Kristallisation bleibt das leichter lösliche Isomere **7b** angereichert zurück. Die Mutterlauge wird über eine Kieselgelsäule filtriert und fraktioniert kristallisiert. In der dabei erhaltenen Mutterlauge wird eine Anreicherung **7a**:**7b** = 34:66 erreicht. Optische Drehungen: schwerer lösliches Diastereomeres: $[\alpha]_{578}^{25} = +465^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +410^\circ$ (optisch rein); leichter lösliches Diastereomeres: $[\alpha]_{578}^{25} = +140^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +55^\circ$ (32 % Anreicherung) ($1.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l, CH_2Cl_2).

Carbonyl[(2-carbonylphenyl)diphenylphosphan-*P, C'*](η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**8**): 960 mg (5.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ werden in Gegenwart von 1.45 g (5.0 mmol) (2-Formylphenyl)diphenylphosphan in 200 ml Toluol bei -70°C mit einer Hg-Dampflampe 150 W bestrahlt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Benzol an SiO_2 chromatographiert. Es laufen als gelbe bis gelbgrüne Zonen nicht umgesetztes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$, freier Ligand und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$. Der Komplex **8** läßt sich mit Benzol/Ether (1:1) als orangegelbe Zone eluieren und wird aus Methylenchlorid/Ether (1:2) bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 805 mg (36 %), Schmp. 230–232 °C. Orangegelbe Kristalle, im Festzustand luftstabil; sehr gut löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , gut löslich in Benzol, wenig löslich in Methanol und Ether, unlöslich in Petrolether. – IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1930, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1610 cm^{-1} (KBr).

Bis[(*R*)-(+)-iminphos]rhodium-chlorid (**9a, b**): 370 mg (0.75 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ werden mit 1.18 g (3.0 mmol) **2** in 75 ml THF bei 40–50 °C 1 h gerührt. Anschließend läßt man auf Raum-

temp. abkühlen, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit THF und Ether. Man löst mehrmals in wenig CH_2Cl_2 und fällt mit einem Gemisch aus Benzol und Ether aus. Ausb. 990 mg (71 %). Aus Methanol kristallisieren bei -35°C würfelförmige rotbraune Kristalle, die nach Abziehen des Methanols in ein rotbraunes Pulver übergehen. Sehr gut löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , gut löslich in Methanol, wenig löslich in Benzol und THF, unlöslich in Petrolether und Ether. Schmp. $201-211^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1635 cm^{-1} (KBr). – Optische Drehung: $[\alpha]_{578}^{25} = +11^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +1341^\circ$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, CH_2Cl_2).

Bis[(R)-(+)-iminphos]rhodium-hexafluorophosphat (10a, b)

Variante I: Die Lösung von 990 mg (1.07 mmol) **9a, b** in 10 ml Methanol wird mit einer Lösung von 407 mg (2.5 mmol) NH_4PF_6 in 10 ml Wasser versetzt. Es fällt sofort ein brauner Niederschlag aus, der mit Wasser und Ether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.05 g (95 %).

Variante II: Die Lösung von 123 mg (0.25 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 128 mg (0.50 mmol) AgPF_6 in 15 ml Aceton vereinigt. Nach 30 min Rühren wird das ausgefallene AgCl abgefrittet. Zum Filtrat gibt man eine Lösung von 197 mg (0.50 mmol) **2** in 5 ml Aceton. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird eingeeengt, der Rückstand in 10 ml Methanol gerührt und sofort abgefrittet. Das Filtrat enthält **11**. Der Filterrückstand wird mit CH_2Cl_2 gelöst und über eine 25-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die rote Zone besteht aus **10a, b**. Ausb. 60 mg (46 %). Kristallisation aus Methylenchlorid/Toluol ergibt rotbraune Kristalle, im festen Zustand luft- und feuchtigkeitsstabil. Sehr gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und THF, wenig löslich in Benzol und Methanol; unlöslich in Petrolether und Ether. Schmp. $206-210^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1635 , ν_{PF_6} 850 cm^{-1} (KBr). – Optische Drehung: $[\alpha]_{578}^{25} = +10^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +1350^\circ$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, CH_2Cl_2).

(1,5-Cyclooctadien)[(R)-(+)-iminphos]rhodium-hexafluorophosphat (11): Aus dem nach Variante II erhaltenen Filtrat wird das Methanol abgezogen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung an einer 25-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die orangerote Zone enthält **11**. Ausb. 15 mg (4 %), Schmp. $168-170^\circ\text{C}$. **11** hat ähnliche Lösungseigenschaften wie **10a, b**, nur in Methanol ist es etwas besser löslich. – Molmasse 604 (entspricht dem Kation $(\text{COD})\text{Rh}[(\text{R})-(+)-\text{iminphos}]^+$), MS-Felddesorption aus Aceton-Lösung. – IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1630 , ν_{PF_6} 845 cm^{-1} (KBr).

(bisiminphos-en)Rhodium-hexafluorophosphat (12): 123 mg (0.25 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ werden mit 305 mg (0.50 mmol) **5** in 10 ml Benzol gelöst und danach mit 10 ml Methanol versetzt. Nach etwa 4 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen. Das (bisiminphos-en) RhCl wird mehrmals in CH_2Cl_2 gelöst und mit Ether ausgefällt. Ausb. 220 mg (62 %). Die Lösung von 220 mg (0.31 mmol) des Chlorids in 5 ml Methanol wird mit einer Lösung von 163 mg (1.0 mmol) NH_4PF_6 in 5 ml Wasser versetzt. Es fällt sofort ein khakifarbener Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Wasser und Ether gewaschen und schließlich getrocknet wird. Der Komplex läßt sich aus CH_2Cl_2 /Toluol bei -25°C kristallisieren. Ausb. 225 mg (85 %). **12** ist mit tieferer Farbe löslich in DMF und CH_2Cl_2 , wenig löslich in Methanol und Aceton, unlöslich in Petrolether und Ether. Schmp. $229-231^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1640 , ν_{PF_6} 847 cm^{-1} (KBr).

(bisiminphos-en)Nickel-bis(hexafluorophosphat) (13): Eine Lösung von 382 mg (1.5 mmol) wasserfreiem NiBr_2 in 50 ml THF wird mit 915 mg (1.5 mmol) **5**, gelöst in 25 ml THF, vereinigt. Dabei scheidet sich der salzartige Komplex $[\text{Ni}(\text{bisiminphos-en})]\text{Br}_2$ als brauner Niederschlag ab, der abgefrittet, mit THF gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 962 mg (67 %). Die Lösung von 962 mg (1.1 mmol) des Dibromids in 70 ml Methanol wird mit der Lösung von 455 mg (2.8 mmol) NH_4PF_6 in 30 ml Wasser versetzt. Es fällt sofort ein schwarzer Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen, mit Ether nachgewaschen und getrocknet wird. Ausb. 1.05 g

(94%) **13** als schwarzes luftstabiles Pulver. Gut bis sehr gut löslich in Acetonitril, Nitromethan und Trifluoressigsäure; löslich in CH_2Cl_2 ; unlöslich in THF und Ether. Schmp. 189–191 °C. – IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1650, ν_{PF_6} 850 cm^{-1} (KBr).

Hydrierungen und Hydrosilylierungen

Durchführung, Aufarbeitung, Auswertung und Reproduzierbarkeit der Hydrierungen und Hydrosilylierungen sind schon beschrieben^{22,25}).

- 11) Mittel.: H. Brunner, Beate Schönhammer, Bernhard Schönhammer und C. Steinberger, Chem. Ber. **116**, 3529 (1983).
- 12) H. B. Kagan in Comprehensive Organometallic Chemistry (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 8, S. 463, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 13) L. Markó und J. Bakos, Aspects of Homogeneous Catalysis (R. Ugo, Hrsg.), Bd. 4, S. 145, D. Reidel, Dordrecht, Holland, Boston 1981.
- 14) V. Caplar, G. Comisso und V. Sunjic, Synthesis **1981**, 85.
- 15) N. C. Payne und D. W. Stephan, Inorg. Chem. **21**, 182 (1982).
- 16) A. E. Senar, W. Valient und J. Wirth, J. Org. Chem. **25**, 2001 (1960).
- 17) G. P. Schiemenz und H. Kaack, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1480.
- 18) A. F. M. M. Rahman, Dissertation, Univ. Regensburg 1983.
- 19) P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett und D. Reichard, Inorg. Chem. **5**, 1177 (1966).
- 20) H. Brunner und A. F. M. M. Rahman, J. Organomet. Chem. **214**, 373 (1981).
- 21) H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. **18**, 151 (1980).
- 22) H. Motschi, P. S. Pregosin und H. Ruegger, J. Organomet. Chem. **193**, 397 (1980).
- 23) T. B. Rauchfuss, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1045 (1979).
- 24) R. Usón, L. A. Oro, D. Carmona und M. Esteban, J. Organomet. Chem. **220**, 103 (1981).
- 25) E. P. Kyba, R. E. Davis, P. N. Juri und K. R. Shirley, Inorg. Chem. **20**, 3616 (1980).
- 26) D. Brodzki und G. Pannetier, J. Organomet. Chem. **104**, 241 (1976).
- 27) H. B. Kagan und D. Sinou, J. Organomet. Chem. **114**, 325 (1976).
- 28) J. G. Verkade, Coord. Chem. Rev. **9**, 1 (1972).
- 29) J. A. Tiethof, J. L. Peterson und D. W. Meek, Inorg. Chem. **15**, 1365 (1976).
- 30) H. B. Kagan und T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6429 (1972).
- 31) D. A. Slack, I. Greveling und M. C. Baird, Inorg. Chem. **18**, 3125 (1979).
- 32) H. Brunner und G. Riepl, Angew. Chem. **94**, 369 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 377 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 769.
- 33) P. Svoboda, M. Capaka und J. Hetflejš, Collect. Czech. Chem. Commun. **37**, 3059 (1972).
- 34) H. B. Kagan, J. C. Fiaud, C. Hoornaert, D. Meyer und J. C. Poulin, Bull. Soc. Chim. Belg. **88**, 923 (1979).
- 35) H. Brunner und W. Pieronczyk, J. Chem. Res. (S) **1980**, 76; (M) **1980**, 1275.

[152/83]